

生漆と金属粉末との反応^{1), 2)}

蜷川 彰・畑 篤

(平成3年10月31日受理)

要 旨

生漆は鉄、亜鉛、マンガンおよび鉛粉末と容易に反応し、黒色の漆となる。本研究では、これらのうち、鉄、亜鉛、マンガンの3種の金属粉末の生漆に対する反応性を検討した。反応性は金属成分のアセトン可溶部への取り込み量より求めた。静置反応の場合、反応性はマンガン、亜鉛、鉄の順で小さくなった。しかし、鉄は攪拌反応の場合には活性を示した。亜鉛やマンガンでは金属の取り込み以上に、生漆に酸化反応が起こっていることを示す結果が得られた。また、これら3種の金属はウルシオールとは反応せず、ラッカーゼ酵素を必要とする結果が得られた。

キーワード

生漆, ウルシオール, 金属粉末, 酵素反応

1 緒 言

生漆は鉄にふれると黒くなることは古くより知られており、黒漆はこれを利用して、生漆に鉄粉または水酸化鉄等を原料漆に対して鉄分として1~3%加えて作られている^{3), 4), 5)}。その際には、生漆中のウルシオールが鉄イオンを取り込んで鉄錯体を形成し、これが発色するものと考えられている⁵⁾。一方、生漆中には鉄、銅、亜鉛、マンガンなどの金属類を含むことも知られている⁶⁾。これらの金属のうち、鉄、亜鉛、マンガン粉末は生漆と容易に反応し黒くなることから、これら3種の金属粉末の生漆に対する反応性の違いを検討した。

2 実 験

2.1 試料

生漆は中国産(高岡市 大場商店)を使用

した。ウルシオールの抽出は既報⁷⁾の方法にしたがった。生漆に3倍量のアセトンを加えて3時間攪拌し、アセトン不溶部を濾過で除去した後、濾液のアセトンを減圧除去したものを使用した。金属粉末は鉄粉(関東化学, 90.0%), 高純度鉄(三津和化学薬品, 99.99%), 酸化鉄(Ⅲ)(Merk社, 99%), 亜鉛粉末(関東化学, 特級, 99.0%), 高純度亜鉛(三津和化学薬品, 99.999%), 酸化亜鉛(関東化学, 99.0%), マンガン粉末(関東化学, 99.0%), 粉末マンガン(三津和化学薬品, 99.9%), 一酸化マンガン粉末(キシダ化学, 99%), 二酸化マンガン(キシダ化学, 99.9%), 三酸化二マンガン(キシダ化学), 四三酸化マンガン(キシダ化学, 99%)の市販品をそのままふるいにかけ、粒子径38 μ m以下の粒度のものを使用した。

2.2 実験方法

生漆またはウルシオール10 g に対し金属粉末を0.01molを加え30分間攪拌混合した後、所定時間静置して、その時間を静置反応時間とした。図3の結果のみは、生漆と金属粉末との攪拌時間をその反応時間とした。反応終了後、反応物にアセトンを加え可溶部と不溶部とに分け、可溶部を濃縮、減圧乾燥し試料とした。

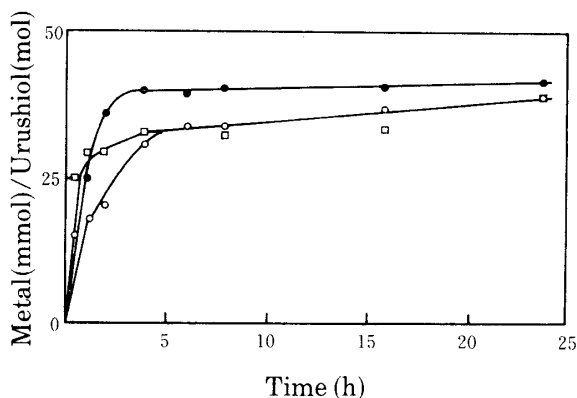


図1 生漆と鉄、亜鉛およびマンガンとの反応
Reaction of kiurushi with iron, zinc, and manganese
Reaction conditions; ○Fe, ●Zn, □Mn

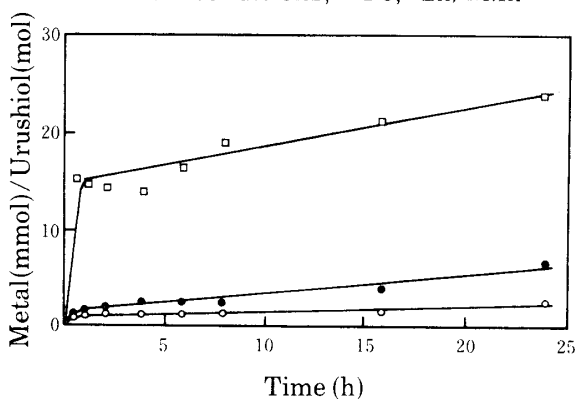


図2 生漆と鉄、亜鉛およびマンガンの3種混合金属との反応
Reaction of kiurushi with a mixture of iron, zinc, and manganese
Reaction conditions; ○Fe, ●Zn, □Mn

2.3 金属の定量

2.2で調整した試料中の有機物を硝酸と過酸化水素水で完全に分解してから金属を定量した。

2.4 測定装置

紫外可視分光光度計はUV-160（島津製作所製）を、核磁気共鳴装置はFT-NMR R-90H（日立製作所製）を、赤外分光光度計はFT-IR-4300（島津製作所製）を用いた。ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）の高速液体クロマトグラフ装置はポンプにL-6000（日立製作所製）を、カラムにGL-A120（日立化成工業製）を用い、溶媒としてテトラヒドロフランを使用して測定した。

3 結果と考察

3.1 生漆と金属粉末との反応

生漆と鉄、亜鉛およびマンガンとの静置反応時間の影響を調べた結果を図1に示す。鉄は反応初期では他の金属に比較してウルシオールへの取り込み量が少ない、一方、マンガンは早く4時間で一定値に達している。亜鉛はその中間の早さとなったが、24時間ではいずれもほぼ40mmol/molとなった。さらに、金属種の差による反応性の違いを明らかにするため、鉄、亜鉛およびマンガンの3種混合金属粉末（各々 0.003mol）との反応を行った。その結果を図2に示す。この図からも反応性はマンガンが高く、亜鉛、鉄の順となり、図1の傾向が確認された。

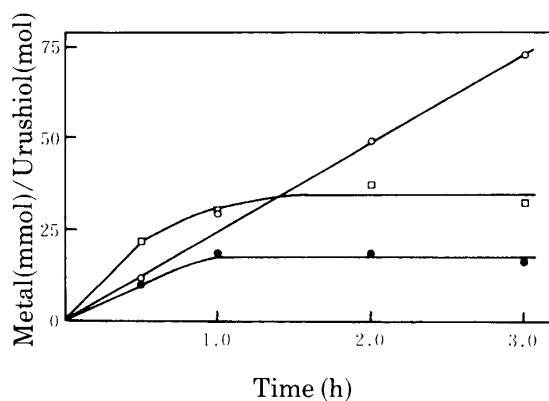


図3 生漆と鉄、亜鉛およびマンガンとの攪拌時間の影響
Effect of stirring time on the reaction of kiurushi with iron, zinc, and manganese
Reaction conditions; ○Fe, ●Zn, □Mn

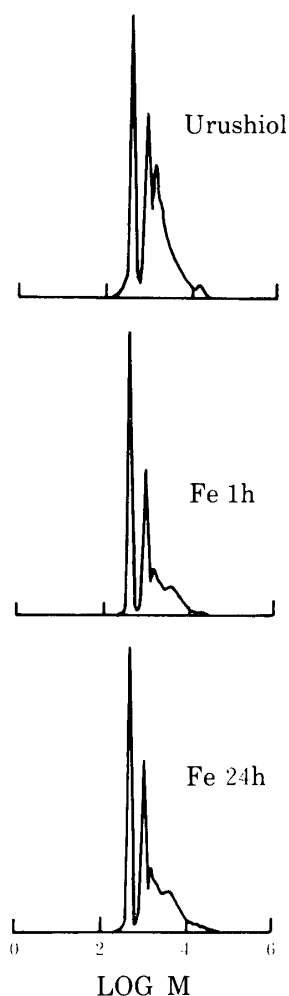


図4 生漆と鉄との反応物のGPCデータ
GPC data of urushiol and of the reaction products of kiurushi with iron

さらに、攪拌反応時間の影響を調べた結果を図3に示す。反応時間が長くなるにしたがって、鉄の場合が急速に反応が進んでいるが、亜鉛、マンガンではむしろ、一定値にとどまる結果となった。鉄の場合、攪拌により活性表面がつぎつぎに表れるが、亜鉛やマンガンでは系中で酸化反応等により活性を失ったものと思われる。

3.2 反応物のGPC

図4に鉄との反応物のGPCを、図5には亜鉛との反応物のGPCを、図6にはマンガンとの反応物のGPCを示す。鉄との反応物の場合は、静置反応1時間、24時間とも原料のウルシオールと似たパターンを示し、アセ

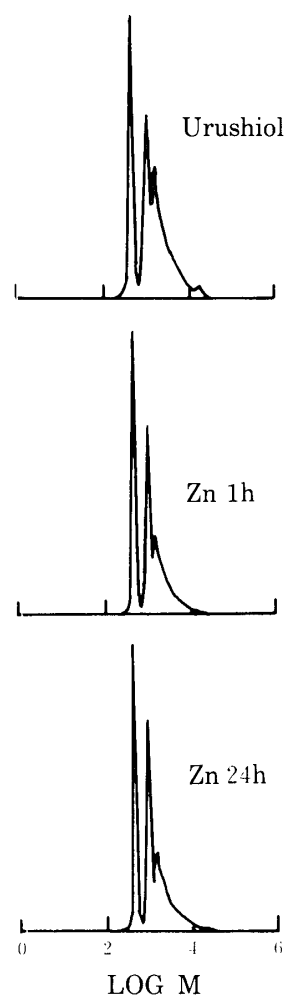


図5 生漆と亜鉛との反応物のGPCデータ
GPC data of urushiol and of the reaction products of kiurushi with zinc

トン可溶部には分子量変化が大きく起こっていないことを示している。亜鉛との結果も同様な傾向が認められ、大きな変化が起きていない。しかし、マンガンとの反応物では、1時間、24時間共に高分子量側が膨らんでおり、静置反応1時間でウルシオールの重合反応が起こっていることを示す。

3.3 反応物の可視吸収スペクトル

反応物の可視吸収スペクトルを図7に示す。ウルシオールは400nmに極大を持ったなどらかな吸収がみられるが、鉄は700-400nmにかけて広く吸収が認められ、その錯体は複雑であることを示している。亜鉛では480と610nm付近に、マンガンでは430と610nm付近に吸

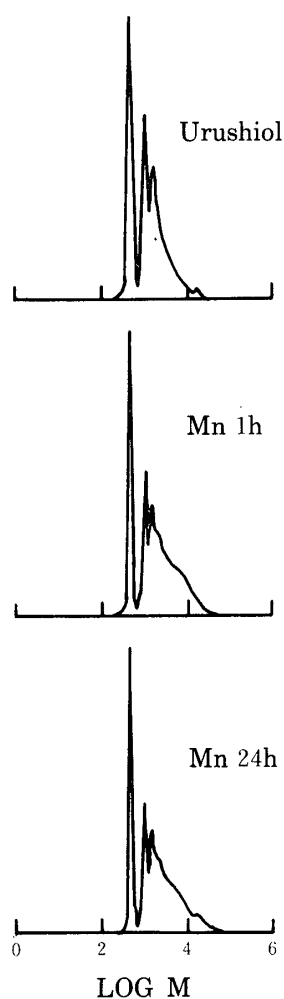


図6 生漆とマンガンとの反応物のGPCデータ
GPC data of urushiol and of the reaction products of kiurushi with manganese

収が認められ、金属種により異なる錯体を形成していることを示している。

3.4 反応物の ^{13}C -NMRスペクトル

鉄，亜鉛，マンガンとの静置反応1時間の反応結果を図8に，静置反応24時間の反応結果を図9に示す。鉄および亜鉛との反応物は，反応時間⁸⁾に関わらず原料ウルシオール⁹⁾のスペクトルと類似したスペクトルを示したが，マンガンの反応物のスペクトルは鉄や亜鉛との反応物とは大きく異なり，反応時間1時間ですでに112, 119, 121, および143ppm付近のベンゼン核炭素の吸収が消えており，ベンゼン核にも変化が起きていることを示している。

3.5 反応物のIRスペクトル

静置反応1時間の反応物のIRスペクトルを図10に示す。ウルシオールのIRスペクトルと比較すると，鉄や亜鉛との反応物に大きな変化が認められないが，マンガンの反応物では 1500cm^{-1} の吸収が大きくなってきており，酸化等の反応が起きていることを示す結果を得た。また，攪拌反応3時間の反応物のIRスペクトルを図11に示す。鉄，亜鉛，

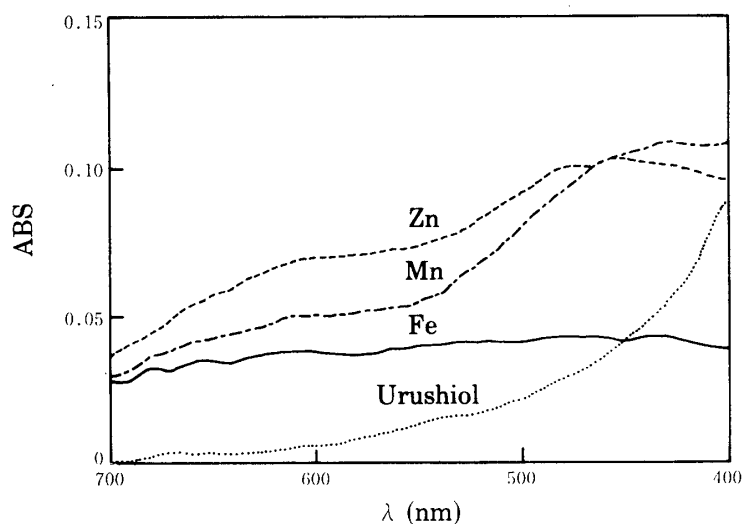


図7 生漆と鉄，亜鉛およびマンガンの反応物の可視吸収スペクトル
Visible spectra of urushiol and of the reaction products of kiurushi with iron, zinc, and manganese
Conc. 10mg/acetone 100ml

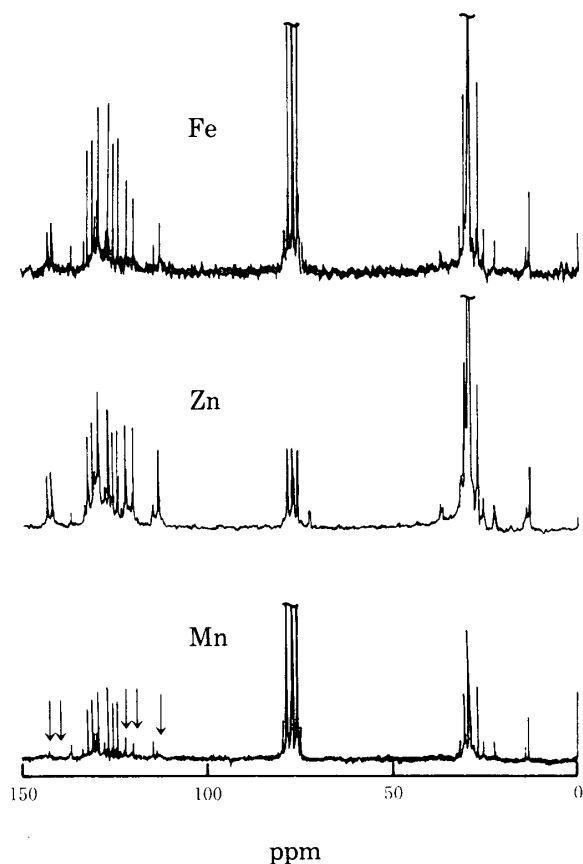


図8 生漆と鉄、亜鉛およびマンガンとの1時間の反応物の ^{13}C -NMRスペクトル
 ^{13}C -NMR spectra of the reaction products of kiurushi with iron, zinc, and manganese for a period of 1 hour

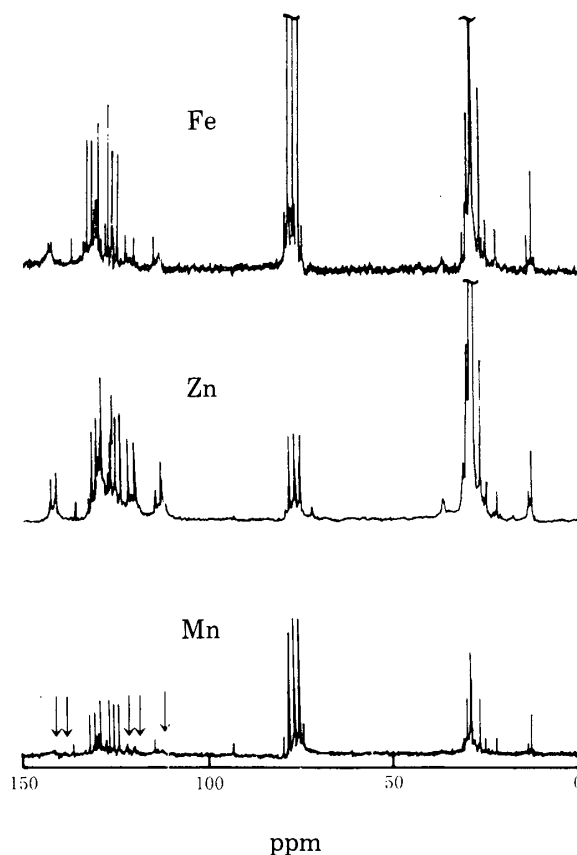


図9 生漆と鉄、亜鉛およびマンガンとの24時間の反応物の ^{13}C -NMRスペクトル
 ^{13}C -NMR spectra of the reaction products of kiurushi with iron, zinc, and manganese for a period of 24 hours

マンガンとなるにつれて 1700cm^{-1} のケトンに起因する¹⁰⁾吸収が大きくなり、マンガンが3種の金属中では最も酸化反応が進みやすいことを示した。

3.6 塗膜のIRスペクトル

生漆からの塗膜と各々の金属と3時間攪拌反応した漆からの塗膜のIRスペクトルを図12に示す。鉄からの塗膜に比較して亜鉛やマンガン添加の塗膜には 1512cm^{-1} 付近に酸化反応に起因する¹⁰⁾大きな吸収が認められる。 1512cm^{-1} の領域は窒素酸化物に起因すると考えられることから、塗膜の場合には、糖蛋白の

酸化反応まで進行していると考えられる。

3.7 金属種の影響

生漆と鉄(99.0%)、高純度鉄(99.99%)、酸化鉄(Ⅲ)(99%)など鉄の種類を変えた結果、およびウルシオールと鉄との反応結果をまとめて表1に示した。反応時間は静置反応時間を示す。表中の鉄の1, 4, 8時間の結果は図1の結果と同一であるが、比較しやすくするために記載した。鉄は酸化を受けやすいため、試薬の開封後、放置時間の影響を調べたものが、表中の中程に示してある。括弧内の0 d, 6 d, 12 dの数値は試薬開封後の

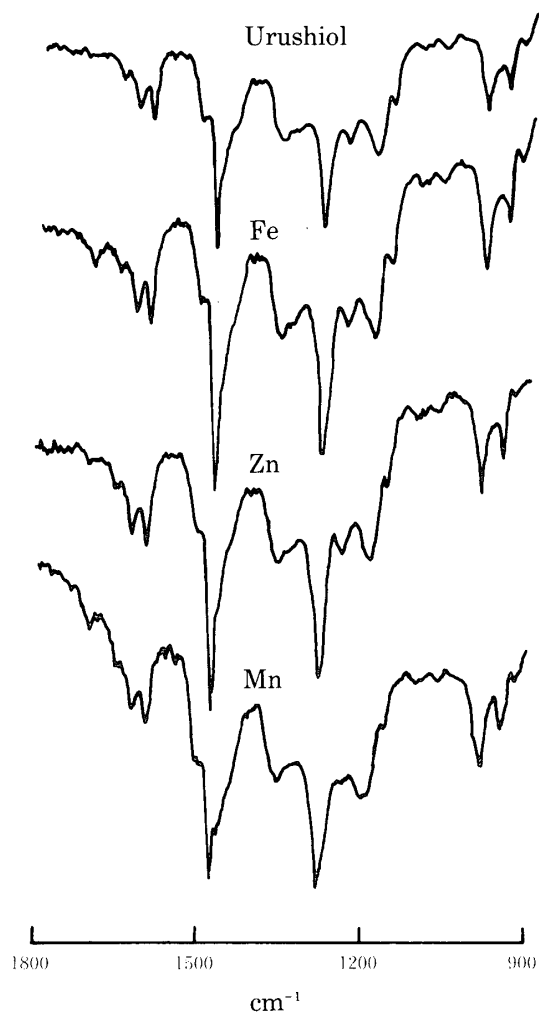


図10 ウルシオールおよび生漆と鉄，亜鉛およびマンガンとの1時間の反応物のIRスペクトル
IR spectra of urushiol and of the reaction products of kiurushi with iron, zinc, and manganese for a period of 1 hour

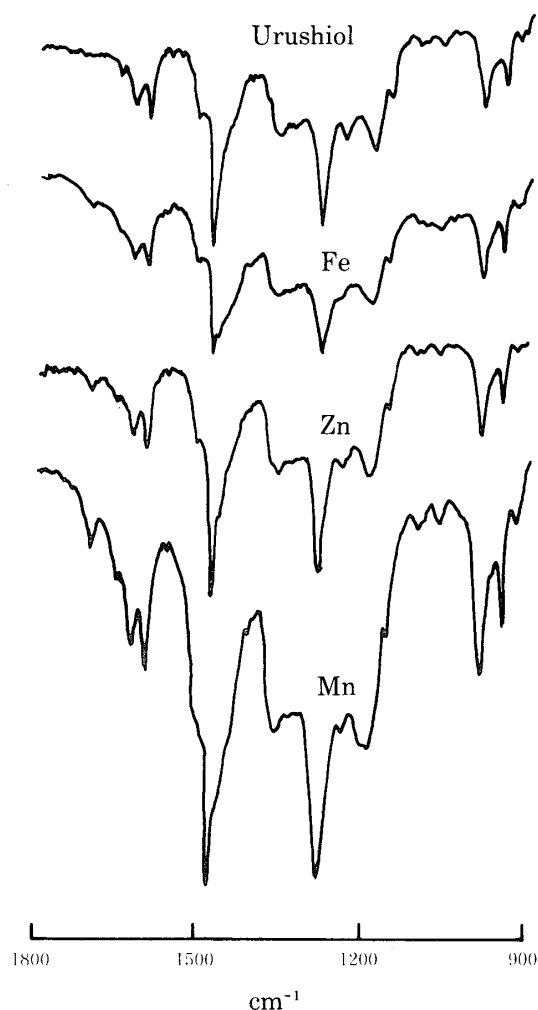


図11 ウルシオールおよび生漆と鉄，亜鉛およびマンガンとの3時間の反応物のIRスペクトル
IR spectra of urushiol and of the reaction products of kiurushi with iron, zinc, and manganese for a period of 3 hours

経過時間を示す。すなわち，0 dは開封直後，6 dは開封後6日を経ていることを示す。放置時間が6日、12日と日数がたつにつれて，鉄量が41.0%から36.7%，25.8%と下がってきている。一方，高純度鉄は反応せず，鉄の酸化状態が大きく関与していることを示す結果を得た。また，予想通り¹¹⁾，酸化鉄はほとんど反応していない。さらに，活性を示した鉄（99.0%）とウルシオールとの反応を試みたが，ウルシオール単独では反応せず，ラッカーゼ酵素が鉄の酸化反応に関与している結果を得た。同様に，生漆およびウルシオール

と亜鉛（99.0%），高純度亜鉛（99.999%），酸化亜鉛（99.0%）との反応結果を表2に示した。表中の中程の結果は表1と同様，開封後の放置時間の影響を示す。鉄の場合と異なり，放置時間の影響はさほど大きくはない。また，高純度亜鉛の場合は鉄と同様反応性は小さい。しかし，酸化亜鉛は活性を示し，亜鉛の放置時間の影響の小さかったことと，一致する結果となった。さらに，活性を示した亜鉛（99.0%）や酸化亜鉛とウルシオールとの反応結果も，鉄と同様にほとんど反応せず，やはりラッカーゼ酵素が必要であることを示

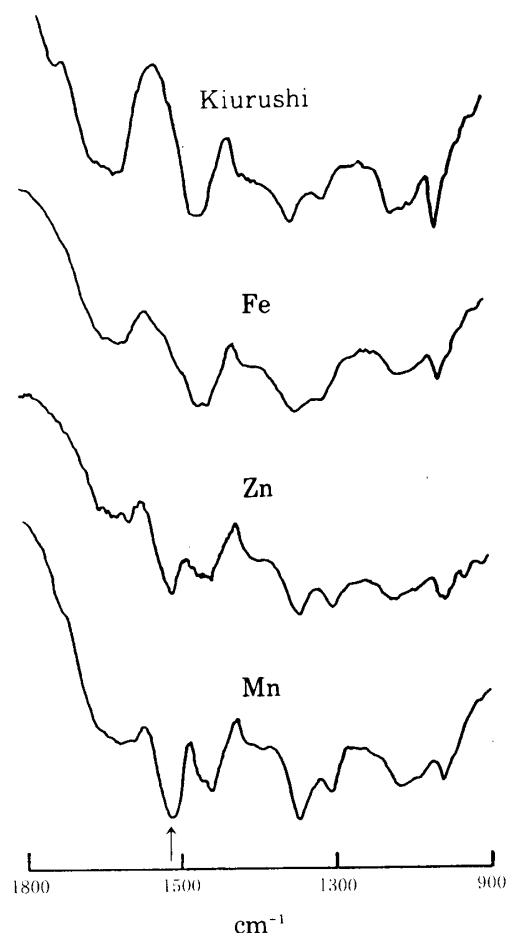


図12 生漆および生漆と鉄、亜鉛およびマンガンとの3時間の反応物からの塗膜のIRスペクトル
IR spectra of the films from kiurushi, and from the reaction products of kiurushi with iron, zinc, and manganese for a period of 3 hours

す結果となった。マンガンの種類を変えた結果を表3に示す。マンガン(99.0%)の場合、開封後の時間の影響および純度の影響が認められず、むしろ、純度の高い場合(99.9%)、反応時間が長くなると、マンガン量が多くなる傾向がみられた。にもかかわらず、いずれの酸化状態のマンガンでも活性は示さなかった。また、ウルシオールとの反応では、ここでも活性を示さず、ラッカーゼ酵素が重要な役割を果たしていることを示唆する結果を得た。

3.8 まとめ

生漆中にはウルシオール、糖類、糖蛋白、

表1 生漆およびウルシオールと鉄類との反応
Reaction of kiurushi and urushiol with iron, and with its homologs

Subst.	Metal	Time (h)	Fe/Urushiol (mmol/mol)
Kiurushi	Fe (99.0%)	1.0	15.2
		4.0	31.0
		8.0	33.9
	Fe (99.0%, 0d)	4.0	41.0
	Fe (99.0%, 6d)	4.0	36.7
	Fe (99.0%, 12d)	4.0	25.8
	Fe (99.99%)	1.0	0.7
		2.0	0.6
		8.0	1.8
	Fe ₂ O ₃	4.0	1.6
Urushiol	Fe (99.0%)	1.0	1.1
		8.0	2.1

表2 生漆およびウルシオールと亜鉛類との反応
Reaction of kiurushi and urushiol with zinc, and with its homologs

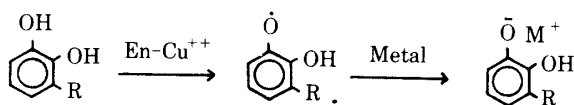
Subst.	Metal	Time (h)	Zn/Urushiol (mmol/mol)
Kiurushi	Zn (99.0%)	1.0	28.4
		4.0	40.4
		8.0	40.5
	Zn (99.0%, 6d)	4.0	29.6
	Zn (99.0%, 12d)	4.0	29.3
	Zn (99.999%)	1.0	6.9
		2.0	9.9
		8.0	11.2
	ZnO	1.0	20.9
		4.0	32.0
		8.0	37.1
Urushiol	Zn (99.0%)	1.0	4.7
		8.0	8.4
	ZnO	1.0	8.9
		8.0	13.0

表3 生漆およびウルシオールとマンガン類との反応
Reaction of kiurushi and urushiol with manganese, and with its homologs

Subst.	Metal	Time (h)	Zn/Urushiol (mmol/mol)
Kiurushi	Mn (99.0%)	1.0	30.3
		4.0	32.9
		8.0	32.3
	Mn (99.0%, 6d)	4.0	29.0
	Mn (99.0%, 12d)	4.0	26.9
	Mn (99.9%)	1.0	21.0
		2.0	23.8
		8.0	29.2
	MnO	4.0	3.5
	Mn ₂ O ₄	4.0	9.3
	Mn ₂ O ₃	4.0	4.9
	MnO ₂	4.0	3.7
		8.0	5.2
Urushiol	Mn (99.0%)	1.0	4.7
		8.0	8.4
		24.0	8.9

一イオン化ポテンシャルのエネルギーはマンガンが最も低く、鉄、亜鉛の順となるが、図2、図3の結果を満足に説明出来ない。したがって、金属の酸化状態も深く関与していると思われる。いずれの金属にも共通して、金属のイオン化にはラッカーゼ酵素が深く関わっていると思われる結果が得られた。しかし、ラッカーゼ酵素が直接に金属をイオン化するとは考えにくい。一方、ウルシオールの重合はScheme 1 に示すようにウルシオールからラッカーゼ酵素による酸化により、セミキノンラジカルを生成し、この活性なセミキノンラジカル¹⁴⁾の不均化反応により、高分子化するものと考えられている¹⁴⁾。したがって、本反応の場合でも、このセミキノンラジカル¹⁴⁾の金属原子からの電子引き抜きによりイオン化されて取り込みが行われたものと思われる。

酵素、水等を含み、エマルジョンの状態にある¹²⁾。したがって、生漆中での反応は極めて複雑な因子が絡みあって進行するものと思われる。金属粉末がウルシオールの酸性分との反応は小さいとしても、ラッカーゼ酵素の影響、水分、および水分中の酸素や二酸化炭素との反応も考えられる。また、金属固有のイオン化ポテンシャル¹³⁾を考えると、基底状態から第



Scheme 1

引用文献・脚注

- 1) この報文を“機能性漆の開発研究(第4報)”とする。
- 2) 前報(第3報), 蜷川 彰, 畑 篤: “生漆の硬化におよぼすアミノ酸類の影響”, 高岡短期大学紀要, 2, 1-8 (1991) .
- 3) 丸山高志: 日本漆工(日本の漆工 其の一 材料と用具), 日本漆工協会, 1987, p20.
- 4) 沢口悟一: 日本漆工の研究, 美術出版社, 1972, pp.144-145.
- 5) 永瀬喜助: 漆の本(天然漆の魅力を探る) 研成社, 1986, pp.165-167.
- 6) 例えば, 中国産生漆(建始)を塗膜として乾燥したものの定量分析の結果(平成2年12月, 斎藤株式会社野田工場より分析を依頼された試料)では, 鉄, 銅, 亜鉛, マンガンは各々 0.036mg/g , 0.019mg/g , 0.016mg/g , 0.005mg/g であった。
- 7) Y. Yamauchi, R. Oshima, and J. Kumanotani: “Configuration of the Olefinic Bonds in the Heteroolefinic Side-Chains of Japanese Lacquer Urushiol”, J. Chromatogr., **243**, 71 - 84 (1982).
- 8) 蜷川 彰, 畑 篤: “焼漆塗膜の硬化過程と温度およびラッカーゼの影響”, 高岡短期大学紀要, 2, 13-24 (1990) .
- 9) M. A. ElSohly, P. D. Adawadkar, C.-Y. Ma, and C. E. Turner: “Separation and Characterization of Poison Ivy and Poison Oak Urushiol Components”, J. Natural Products, **45**, 532 - 538 (1982) .
- 10) R. M. Silverstein, G. C. Bassler, T. C. Morrill 著, 荒木峻, 益子洋一郎, 山本修訳, : 有機化合物のスペクトルによる同定法—MS, IR, NMR, UV の併用, 第4版, 東京化学同人, 1983, pp.90-167.
- 11) 丸山高志: 日本漆工(日本の漆工 其の一 材料と用具), 日本漆工協会, 1987, pp.67-68.
- 12) J. Kumanotani: “Japanese Lacquer-A Super Durable Coating ”in “Polymer Applications of Renewable-Resource Materials” C. E. Carraher, L. H. Sperling, Eds; Plenum Press, New York, 1983, pp.225-248.
- 13) 日本化学会編集. 化学便覧基礎編 改訂3版, 丸善, 1984, pp. II-576-578.
- 14) R. Oshima, Y. Yamauchi, C. Watanabe, and J. Kumanotani: “Enzymic Oxidative Coupling of Urushiol in Sap of the Lac Tree, *Rhus vernicifera*”, J. Org. Chem., **50**, 2613 - 2621 (1985).

Reaction of the Sap of the Lacquer Tree (kiurushi) with Metallic Powders¹⁾

Akira NINAGAWA and Atsushi HATA²⁾

(Received October 31, 1991)

ABSTRACT

The sap of the lacquer tree (kiurushi), as a reaction to metallic powders such as iron, zinc, manganese, and lead, changed to a black color. In this report, the reactions of kiurushi with three kinds of metallic powders of iron, zinc, and manganese were carried out. The reactivity was determined by the measurement of metallic components in the acetone-soluble part of the reaction products. The reactivity decreased in the order of manganese, zinc, and iron during standing reaction, but, iron was activated by a stirring reaction. The oxidative reactions were recognized in the films using zinc and manganese. Urushiol did not react to the three kinds of the metallic powders.

KEY WORDS

Sap of lacquer tree (kiurushi), Urushiol, Metallic powder, Enzymic reaction

1) "Fine japan 4"

2) Department of Industrial Arts, Takaoka National College; Futagami-machi, Takaoka, Toyama 933